






HEAT SHRINK FILM FROM POLYMER COMPOSITION**Publication number:** WO2005059026 (A1)**Publication date:** 2005-06-30**Inventor(s):** MOURI MASAHIRO [JP]; HOSHI SUSUMU [JP]**Applicant(s):** ASAHI CHEMICAL CORP [JP]; MOURI MASAHIRO [JP];
HOSHI SUSUMU [JP]**Classification:****- international:** *B29C61/06; C08L25/06; C08L53/02; B29C61/06; C08L25/00; C08L53/00;* (IPC1-7): C08L25/04; B29C61/02; B32B27/30; C08J5/18; C08L25/04; C08L25/10; C08L53/02; B29K25/00; B29L7/00**- European:** B29C61/06B; C08L25/06; C08L53/02; C08L53/02B**Application number:** WO2004JP18806 20041216**Priority number(s):** JP20030419796 20031217; JP20040027126 20040203**Cited documents:** JP2001220489 (A)
 JP11172062 (A)
 JP9104795 (A)
 JP8151492 (A)
 JP7062176 (A)**Abstract of WO 2005059026 (A1)**

A heat shrink film comprising copolymer and/or hydrogenation product thereof (I) and styrene polymer with syndiotactic structure (II) used in a weight ratio of component (I) to component (II) of 99.9/0.1 to 20/80, the copolymer and/or hydrogenation product thereof (I) having incorporated therein at least one vinyl aromatic hydrocarbon polymer block which has vinyl aromatic hydrocarbon units and conjugated diene units in a weight ratio of 60/40 to 95/5, having a number average molecular weight, measured by gel permeation chromatography (GPC), of 3×10^4 to 80×10^4 , and which exhibits a block ratio of vinyl aromatic hydrocarbon unit of 10 to 95 wt.%, having a peak molecular weight in the molecular weight range of 5000 to 30,000, provided that 40 to 95 wt.% of the vinyl aromatic hydrocarbon polymer block has a molecular weight of 35,000 or less.

.....
Data supplied from the **esp@cenet** database — Worldwide

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2005 年 6 月 30 日 (30.06.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/059026 A1

(51) 国際特許分類: C08L 25/04, 25/10,
53/02, C08J 5/18, B29C 61/02, B32B 27/30, C08L 25/04
// B29K 25:00, B29L 7:00

(74) 代理人: 浅村 皓, 外(ASAMURA, Kiyoshi et al.); 〒
1000004 東京都千代田区大手町 2 丁目 2 番 1 号 新大
手町ビル 3 3 1 Tokyo (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2004/018806

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が
可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR,
BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,
ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS,
LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA,
NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE,
SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US,
UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(22) 国際出願日: 2004 年 12 月 16 日 (16.12.2004)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2003-419796 2003 年 12 月 17 日 (17.12.2003) JP
特願 2004-027126 2004 年 2 月 3 日 (03.02.2004) JP

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護
が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA,
SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ,
BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE,
BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU,
IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 旭化成
ケミカルズ株式会社 (ASAHI KASEI CHEMICALS
CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008440 東京都千代田区
有楽町一丁目 1 番 2 号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 毛利 政博
(MOURI, Masahiro) [JP/JP]; 〒2110051 神奈川県川崎
市中原区宮内 2-1 8-1 0 3 Kanagawa (JP).
星 進 (HOSHI, Susumu) [JP/JP]; 〒2460035 神奈川県
横浜市瀬谷区下瀬谷 3-3 2-2 0 Kanagawa (JP).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される
各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: HEAT SHRINK FILM FROM POLYMER COMPOSITION

(54) 発明の名称: 重合体組成物からなる熱収縮性フィルム

(57) Abstract: A heat shrink film comprising copolymer and/or hydrogenation product thereof (I) and styrene polymer with syndio-tactic structure (II) used in a weight ratio of component (I) to component (II) of 99.9/0.1 to 20/80, the copolymer and/or hydrogenation product thereof (I) having incorporated therein at least one vinyl aromatic hydrocarbon polymer block which has vinyl aromatic hydrocarbon units and conjugated diene units in a weight ratio of 60/40 to 95/5, having a number average molecular weight, measured by gel permeation chromatography (GPC), of 3×10^4 to 80×10^4 , and which exhibits a block ratio of vinyl aromatic hydrocarbon unit of 10 to 95 wt.%, having a peak molecular weight in the molecular weight range of 5000 to 30,000, provided that 40 to 95 wt.% of the vinyl aromatic hydrocarbon polymer block has a molecular weight of 35,000 or less.

(57) 要約: ビニル芳香族炭化水素単位と共役ジエン単位の重量比が 60/40~95/5 で、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) 測定による数平均分子量が 3 万~80 万で、ビニル芳香族炭化水素単位のブロック率が 10~95 重量%であり、分子量 5000~30000 の範囲にピーク分子量を有するビニル芳香族炭化水素重合体ブロックが少なくとも 1 つ組み込まれ、且つ該ビニル芳香族炭化水素重合体ブロックの 40~95 重量%が分子量 35000 以下である、共重合体及び/又はその水添物 (I) と、 シンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体 (II) から構成され、成分 (I) と成分 (II) の重量比が 99.9/0.1~20/80 の範囲である熱収縮性フィルム。

WO 2005/059026 A1

明 細 書

重合体組成物からなる熱収縮性フィルム

技術分野

[0001] 本発明は、特に耐熱性、剛性及び低温収縮性に優れ、且つ、透明性、耐衝撃性等の物性バランスに優れた熱収縮性フィルム及び熱収縮多層フィルムに関する。

背景技術

[0002] ビニル芳香族炭化水素含有量が比較的高い、ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンからなるブロック共重合体は、透明性、耐衝撃性等の特性を利用して射出成形用途、シート、フィルム等の押し出し成形用途等に使用されている。とりわけビニル芳香族炭化水素と共役ジエンからなるブロック共重合体樹脂を用いた熱収縮性フィルムは、従来使用されている塩化ビニル樹脂の残留モノマーや可塑剤の残留及び焼却時の塩化水素の発生の問題もないため、食品包装やキャップシール、ラベル等に利用されている。熱収縮性フィルムに必要な特性として自然収縮性、低温収縮性、透明性、機械強度、包装機械適性等の要求がある。これまで、これらの特性の向上と良好な物性バランスを得るため種々の検討がなされてきた。

また、近年ホット飲料用ペットボトルの需要が伸び、自動販売機やホットウォーマー中での使用が増えており、耐熱性が熱収縮性フィルムにも要求される。

上記、ホット飲料用ペットボトルに対応した、熱収縮性フィルムにシンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体を利用した従来の技術としては以下が知られている。

[0003] 例えば、下記特許文献1にはシンジオタクチックポリスチレンを含むポリスチレンの延伸フィルムが開示されている。下記特許文献2にはシンジオタクチック構造を有する樹脂組成物を延伸して得られる熱収縮フィルムが開示されている。下記特許文献3にはシンジオタクチック二軸延伸フィルムの製造方法の記載がある。下記特許文献4や特許文献5にはシンジオタクチック構造を有するスチレン系樹脂からなる熱収縮性フィルムが開示されている。

しかし、これらの文献に記載されている技術は、収縮特性、剛性、耐熱性及び透明

性を十分に満足していないのが現状である。

本発明は、上記のような状況を踏まえ、耐熱性、低温収縮特性、剛性及び透明性などのバランスに優れた熱収縮フィルムに関する。

特許文献1:特開平7-020785号公報

特許文献2:特開平7-032468号公報

特許文献3:特開平6-087158号公報

特許文献4:特開2003-94575号公報

特許文献5:特開2003-25436号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0004] 本発明は、耐熱性及び低温収縮性を改良し、剛性、透明性、耐衝撃性等の物性バランスに優れた熱収縮性フィルム及び熱収縮多層フィルムの提供を目的とする。

課題を解決するための手段

- [0005] 本発明者らは、鋭意検討した結果、特定の共重合体をアロイ化することにより上記の目的が達成されることを見出し、本発明に至った。即ち、本発明は、以下の通りである。

(1) ビニル芳香族炭化水素単位と共役ジエン単位の重量比が60/40〜95/5で、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)測定による数平均分子量が3万〜80万で、ビニル芳香族炭化水素単位のブロック率が10〜95重量%であり、分子量5000〜30000の範囲にピーク分子量を有するビニル芳香族炭化水素重合体ブロックが少なくとも1つ組み込まれ、且つ該ビニル芳香族炭化水素重合体ブロックの40〜95重量%が分子量35000以下である、共重合体及び/又はその水添物(I)と、

シンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体(II)

から構成され、成分(I)と成分(II)の重量比が99.9/0.1〜20/80の範囲である熱収縮性フィルム。

(2) 前記共重合体及び/又はその水添物(I)に、分子量8000〜27000の範囲にピーク分子量を有するビニル芳香族炭化水素重合体ブロックが少なくとも1つ組み込まれている前記(1)記載の熱収縮性フィルム。

(3) 共重合体及び／又はその水添物(I)、シンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体(II)、及びビニル芳香族炭化水素とブタジエンとイソプレンからなるブロック共重合体(III)から構成され、該ブロック共重合体(III)のビニル芳香族炭化水素含有量が50〜85重量%、イソプレン含有量が1〜25重量%であり、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)測定による数平均分子量が5万〜50万、ビニル芳香族炭化水素のブロック率が50〜95重量%、該ブロック共重合体中のビニル芳香族炭化水素重合体ブロックの40〜95重量%が分子量35000以上で、成分(I)と成分(II)と成分(III)の合計を100とした時の重量比が5〜50／1〜50／10〜60の範囲で、該成分(I)と成分(II)と成分(III)からなる熱収縮性フィルム中のイソプレン含有量が1〜20重量%であることを特徴とする熱収縮性フィルム。

(4) 熱収縮性フィルムの粘弾性測定における貯蔵弾性率の70℃の値が 1×10^9 Pa以下である前記1〜3のいずれか一項に記載の熱収縮性フィルム。

(5) シンジオタクチック構造を有するスチレン系樹脂(II)が、スチレンと、アルキルスチレン、ハロゲン化スチレン、ハロゲン化アルキルスチレン、アルコキシスチレン、及びビニル安息香酸エステルからなる群から選ばれる少なくとも1種のスチレン誘導体との共重合体であり、スチレン単位とスチレン誘導体単位の重量比が99／1〜50／50である前記(1)〜(3)のいずれか一項に記載の熱収縮性フィルム。

(6) 熱収縮性フィルムのDSC測定において200〜270℃に融解のピークを有する(1)〜(3)のいずれか一項に記載の熱収縮性フィルム。

(7) 熱収縮性フィルムのDSC測定において100〜180℃に冷結晶化のピークを有する(1)〜(3)のいずれか一項に記載の熱収縮性フィルム。

(8) 熱収縮性フィルムを構成する成分の合計量100重量部に対して、脂肪酸アミド、パラフィン、炭化水素系樹脂、及び脂肪酸からなる群から選ばれる少なくとも1種の滑剤を0.01〜5重量部含有する(1)〜(3)のいずれか一項に記載の熱収縮性フィルム。

(9) 熱収縮性フィルムを構成する成分の合計量100重量部に対して、2-[1-(2-ヒドロキシ-3, 5-ジ-*tert*-ペンチルフェニル)エチル]-4, 6-ジ-*tert*-ペンチルフェニルアクリレート、2-*tert*-ブチル-6-(3-*tert*-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-4-メ

チルフェニルアクリレート、及び2, 4-ビス[(オクチルチオ)メチル]-o-クレゾールからなる群から選ばれる少なくとも1種の安定剤を0.05〜3重量部含有する(1)〜(3)のいずれか一項に記載の熱収縮性フィルム。

(10) 熱収縮性フィルムを構成する成分の合計量100重量部に対して、ベンゾフェノン系紫外線吸収剤、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、及びヒンダードアミン系光安定剤からなる群から選ばれる少なくとも1種の紫外線吸収剤又は光安定剤を0.05〜3重量部含有する(1)〜(3)のいずれか一項に記載の熱収縮性フィルム。

(11) (1)〜(3)のいずれか一項に記載の熱収縮性フィルムを含んでなる層を少なくとも1つ有する熱収縮性多層フィルム。

発明を実施するための最良の形態

[0006] 以下、本発明を詳細に説明する。

本発明で使用する成分(I)の共重合体及び／又はその水添物(以後、これらを総称して共重合体等(I)と呼ぶ)は、共重合体のビニル芳香族炭化水素単位の重量比が60〜95重量%、好ましくは70〜94重量%、更に好ましくは80〜93重量%である。共重合体等(I)はブロック共重合体であってもランダム共重合体であってもよい。なお、共重合体の水添物のビニル芳香族炭化水素含有量は、水添前の共重合体のビニル芳香族化合物含有量で把握してもよい。

本発明で使用する共重合体等(I)のうち、ブロック共重合体に組み込まれているビニル芳香族炭化水素のブロック率は10〜95重量%、好ましくは15〜90重量%、更に好ましくは25〜85重量%であることが、収縮特性や剛性に優れた熱収縮性フィルムを得る上で推奨される。

本発明で使用する共重合体等(I)、及び本発明で使用する成分(III)のブロック共重合体及び／又はその水添物(以後、これらを総称して共重合体等(III)と呼ぶ)に組み込まれているビニル芳香族炭化水素のブロック率とは、水添前の共重合体を四酸化オスmiumを触媒としてターシャリーブチルヒドロペルオキシドにより酸化分解する方法(I. M. KOLTHOFF, et al., J. Polym. Sci. 1, 429(1946)に記載の方法)で測定でき、該方法により得たビニル芳香族炭化水素重合体ブロック成分(但し平均重合度が約30以下のビニル芳香族炭化水素重合体成分は除かれている)を用

いて、次の式から求めた値を云う。

ブロック率(重量%) = (共重合体中のビニル芳香族炭化水素重合体ブロックの重量 / 共重合体中の全ビニル芳香族炭化水素単位の重量) × 100

[0007] 本発明において、共重合体等(I)は、5000～30000、好ましくは6000～28000、更に好ましくは8000～27000の範囲にピーク分子量を有するビニル芳香族炭化水素重合体ブロックが少なくとも1つ組み込まれ、且つ該ビニル芳香族炭化水素重合体ブロックの40～95重量%、好ましくは45～90重量%、更に好ましくは50～85重量%が分子量35000以下である共重合体及び／又はその水添物であることが推奨される。かかる共重合体及び／又はその水添物を使用することで、収縮特性と耐熱性に優れた熱収縮性フィルムを得ることができる。なお、これらの要件を満たす範囲内において、分子量35000以上、好ましくは35000～150000の範囲にピーク分子量を有するビニル芳香族炭化水素重合体ブロックが少なくとも1つ該ブロック共重合体に組み込まれていてもよい。

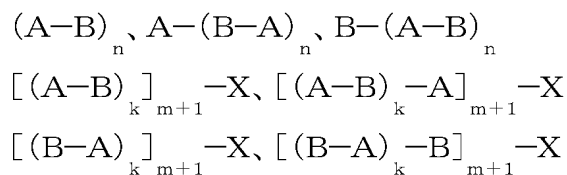
[0008] 共重合体等(III)は、ビニル芳香族炭化水素の重量比が50～85重量%、好ましくは55～80重量%、更に好ましくは60～75重量%であるブロック共重合体である。該共重合体等(III)のイソプレン含有量は1～25重量%であり、好ましくは3～22重量%、更に好ましくは5～20重量%である。本発明で使用する共重合体等(III)のうち、ブロック共重合体に組み込まれているビニル芳香族炭化水素のブロック率は50～95重量%、好ましくは55～90重量%、更に好ましくは60～85重量%であり、該ブロック共重合体の40～95重量%が分子量35000以上であることが、耐衝撃性や伸び特性に優れた熱収縮性フィルムを得る上で推奨される。

[0009] 本発明で使用する共重合体等(I)及び共重合体等(III)の分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)測定による数平均分子量(ポリスチレン換算分子量)が3万～80万、好ましくは5万～50万、更に好ましくは7万～30万の範囲であり、分子量が異なる複数のブロック共重合体の混合物であってもよい。数平均分子量はゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)において、重量平均分子量と数平均分子量が既知の市販の標準ポリスチレンを用いて作成した検量線を使用し、常法(例えば「ゲルクロマトグラフィー<基礎編>」講談社発行)に従って算出できる。

本発明において、共重合体等(I)及び共重合体等(III)に組み込まれているビニル芳香族炭化水素重合体ブロックの分子量は、前述の酸化分解方法で得たブロック率の定量に用いたものと同じのビニル芳香族炭化水素重合体ブロック成分をゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)で特定したものである。分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)用の単分散ポリスチレンをGPCにより、そのピークカウント数と単分散ポリスチレンの数平均分子量との検量線を作成して、常法に従って算出する。ピーク分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラムから求めることができ、分子量35000以下のビニル芳香族炭化水素重合体ブロック成分の割合は、ゲルパーミエーションクロマトグラムの面積比から求めることができる。ブロック共重合体等に組み込まれているビニル芳香族炭化水素ブロックの分子量と、分子量35000以下の成分の量は、ビニル芳香族炭化水素単位の重量、ビニル芳香族炭化水素単位と共役ジエン単位の重量及び重量比、重合反応性比、触媒量等を変えることによってコントロールすることができる。

本発明で使用する共重合体等の好ましいメルトフローインデックス(JISK-6870により測定。条件はG条件で温度200℃、荷重5Kg)は成形加工性の点から、0.1〜100g/10分、好ましくは0.5〜50g/10分、更に好ましくは1〜30g/10分であることが推奨される。分子量とメルトフローインデックスは重合に使用する触媒量により任意に調整できる。

[0010] 本発明において、水添前のブロック共重合体は、ビニル芳香族炭化水素単独重合体及び／又はビニル芳香族炭化水素と共役ジエンからなる共重合体から構成されるセグメントを少なくとも1つと、共役ジエン単独重合体及び／又はビニル芳香族炭化水素と共役ジエンからなる共重合体から構成されるセグメントを少なくとも1つ有する。該ブロック共重合体のポリマー構造は特に制限はないが、例えば一般式、



(上式において、セグメントAはビニル芳香族炭化水素単独重合体及び／又はビニル芳香族炭化水素単位と共役ジエン単位からなる共重合体、セグメントBは共役ジエ

ン単独重合体及び／又はビニル芳香族炭化水素単位と共役ジエン単位からなる共重合体である。Xは例えば四塩化ケイ素、四塩化スズ、1, 3-ビス(N, N-グリシジルアミノメチル)シクロヘキサン、エポキシ化大豆油等のカップリング剤の残基又は多官能有機リチウム化合物等の開始剤の残基を示す。n、k及びmは各々1以上の整数、一般的には各々1〜5の整数である。また、Xに複数結合しているポリマー鎖の構造は同一でも、異なってもよい。)

で表される線状ブロック共重合体やラジアルブロック共重合体、又はこれらのポリマー構造の任意の混合物が使用できる。また、上記一般式で表されるラジアルブロック共重合体において、更にA及び／又はBが少なくとも一つXに結合していてもよい。

本発明において、セグメントA及びセグメントBにおけるビニル芳香族炭化水素と共役ジエンとの共重合体中のビニル芳香族炭化水素は均一に分布していても、テーパ(漸減)状に分布していてもよい。また該共重合体中には、ビニル芳香族炭化水素単位が均一に分布している部分及び／又はテーパ状に分布している部分がセグメント中にそれぞれ複数個共存してもよい。セグメントA中のビニル芳香族炭化水素単位含有量($\{\text{セグメントA中のビニル芳香族炭化水素単位} / (\text{セグメントA中のビニル芳香族炭化水素単位} + \text{共役ジエン単位})\} \times 100$)とセグメントB中のビニル芳香族炭化水素単位含有量($\{\text{セグメントB中のビニル芳香族炭化水素単位} / (\text{セグメントB中のビニル芳香族炭化水素単位} + \text{共役ジエン単位})\} \times 100$)との関係は、セグメントAにおけるビニル芳香族炭化水素単位含有量のほうが、セグメントBにおけるビニル芳香族炭化水素単位含有量より大である。セグメントAとセグメントBの好ましいビニル芳香族炭化水素単位含有量の差は5重量%以上であることが好ましい。

[0011] 本発明において、水添前の共重合体は、炭化水素溶媒中、有機リチウム化合物を開始剤としてビニル芳香族炭化水素及び共役ジエンを重合することにより得ることができる。本発明に用いるビニル芳香族炭化水素としては、スチレン、*o*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*p*-tert-ブチルスチレン、1, 3-ジメチルスチレン、 α -メチルスチレン、ビニルナフタレン、ビニルアントラセン、1, 1-ジフェニルエチレン、N, N-ジメチル-*p*-アミノエチルスチレン、N, N-ジエチル-*p*-アミノエチルスチレンなどが挙げられるが、特に一般的なものとしてスチレンが挙げられる。これらは1種のみなら

ず2種以上混合使用してもよい。

共役ジエンとしては、1対の共役二重結合を有するジオレフィンであり、例えば1, 3-ブタジエン、2-メチル-1, 3-ブタジエン(イソプレン)、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン、1, 3-ペンタジエン、1, 3-ヘキサジエンなどであるが、特に一般的なものとしては1, 3-ブタジエン、イソプレンなどが挙げられる。これらは1種のみならず2種以上混合使用してもよい。

本発明において、水素添加前の共重合体は、例えば、炭化水素溶媒中で有機アルカリ金属化合物等の開始剤を用いてアニオンリビング重合により得られる。炭化水素溶媒としては、例えばn-ブタン、イソブタン、n-ペンタン、n-ヘキサン、n-ヘプタン、n-オクタン等の脂肪族炭化水素類、シクロペンタン、メチルシクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、シクロヘプタン、メチルシクロヘプタン等の脂環式炭化水素類、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン等の芳香族炭化水素等が使用できる。これらは1種のみならず2種以上混合使用してもよい。

[0012] また重合開始剤としては、一般的に共役ジエン及びビニル芳香族化合物に対しアニオン重合活性があることが知られている脂肪族炭化水素アルカリ金属化合物、芳香族炭化水素アルカリ金属化合物、有機アミノアルカリ金属化合物等を用いることができる。アルカリ金属としてはリチウム、ナトリウム、カリウム等が挙げられ、好適な有機アルカリ金属化合物としては、炭素数1から20の脂肪族及び芳香族炭化水素のリチウム化合物であって、1分子中に1個のリチウムを含む化合物や1分子中に複数のリチウムを含むジリチウム化合物、トリリチウム化合物、テトラリチウム化合物が挙げられる。具体的には、n-プロピルリチウム、n-ブチルリチウム、sec-ブチルリチウム、tert-ブチルリチウム、ヘキサメチレンジリチウム、ブタジエニルジリチウム、イソプレニルジリチウム、ジイソプロペニルベンゼンとsec-ブチルリチウムの反応生成物、さらにジビニルベンゼンとsec-ブチルリチウムと少量の1, 3-ブタジエンとの反応生成物等が挙げられる。更に、米国特許第5, 708, 092号明細書、英国特許第2, 241, 239号明細書、米国特許第5, 527, 753号明細書等が開示されている有機アルカリ金属化合物も使用することができる。これらは1種のみならず2種以上混合使用してもよい。

本発明において、共重合体等(I)及び共重合体等(III)を製造する際の重合温度

は一般的に -10°C ～ 150°C 、好ましくは 40°C ～ 120°C である。重合に要する時間は条件によって異なるが、通常は10時間以内であり、特に好適には0.5～5時間である。また、重合系の雰囲気は窒素ガスなどの不活性ガスなどで置換するのが望ましい。重合圧力は、上記重合温度範囲でモノマー及び溶媒を液層に維持するのに十分な圧力の範囲であればよく、特に制限されるものではない。更に重合系内には触媒及びリビングポリマーを不活性化させるような不純物、例えば水、酸素、炭酸ガス等が混入しないよう留意する必要がある。

[0013] 本発明で使用する共重合体の水添物は、上記で得られた水素添加前の共重合体を水素添加することにより得られる。水添触媒としては、特に制限されず、従来から公知である

(1) Ni、Pt、Pd、Ru等の金属をカーボン、シリカ、アルミナ、ケイソウ土等に担持させた担持型不均一系水添触媒、

(2) Ni、Co、Fe、Cr等の有機酸塩又はアセチルアセトン塩などの遷移金属塩と有機アルミニウム等の還元剤とを用いる、いわゆるチーグラ型水添触媒、

(3) Ti、Ru、Rh、Zr等の有機金属化合物等のいわゆる有機金属錯体等の均一系水添触媒

が用いられる。具体的な水添触媒としては、特公昭42-8704号公報、特公昭43-6636号公報、特公昭63-4841号公報、特公平1-37970号公報、特公平1-53851号公報、特公平2-9041号公報に記載された水添触媒を使用することができる。

好ましい水添触媒としてはチタノセン化合物及び／又は還元性有機金属化合物との混合物が挙げられる。チタノセン化合物としては、特開平8-109219号公報に記載された化合物が使用できるが、具体例としては、ビスシクロペンタジエニルチタンジクロリド、モノペンタメチルシクロペンタジエニルチタントリクロリド等の(置換)シクロペンタジエニル骨格、インデニル骨格又はフルオレニル骨格を有する配位子を少なくとも1つ以上持つ化合物が挙げられる。また、還元性有機金属化合物としては、有機リチウム等の有機アルカリ金属化合物、有機マグネシウム化合物、有機アルミニウム化合物、有機ホウ素化合物又は有機亜鉛化合物等が挙げられる。

[0014] 水添反応は一般的に 0°C ～ 200°C 、より好ましくは 30°C ～ 150°C の温度範囲で実施さ

れる。水添反応に使用される水素の圧力は0.1～15MPa、好ましくは0.2～10MPa、更に好ましくは0.3～7MPaが推奨される。また、水添反応時間は通常3分～10時間、好ましくは10分～5時間である。水添反応は、バッチプロセス、連続プロセス、又はそれらの組み合わせのいずれでも用いることができる。

本発明の共重合体の水添物において、共役ジエンに基づく不飽和二重結合の水素添加率は目的に合わせて任意に選択でき、特に限定されない。耐熱性、熱安定性及び耐候性の良好な熱収縮性フィルムを得る場合、共重合体中の共役ジエン化合物に基づく不飽和二重結合の70%を超える、好ましくは75%以上、更に好ましくは85%以上、特に好ましくは90%以上が水添されていることが推奨される。また、熱安定性の良好な熱収縮性フィルムを得る場合、共重合体中の水素添加率は3～70%、好ましくは5～65%、特に好ましくは10～60%にする。なお、共重合体中のビニル芳香族炭化水素に基づく芳香族二重結合の水添率については特に制限はないが、水添率を50%以下、好ましくは30%以下、更に好ましくは20%以下にする。水素添加率は、核磁気共鳴装置(NMR)により知ることができる。

[0015] 本発明において、共重合体等(I)及び共重合体等(III)中の共役ジエン部分のマイクロ構造(シス、トランス、ビニルの比率)は、極性化合物等の使用により任意に変えることができ、特に制限はない。一般に、ビニル結合量は5～90%、好ましくは7～80%、より好ましくは8～75%の範囲で設定できる。なお、本発明においてビニル結合量とは、1,2-ビニル結合と3,4-ビニル結合の合計量(但し、共役ジエンとして1,3-ブタジエンを使用した場合には、1,2-ビニル結合量)である。ビニル結合量は、核磁気共鳴装置(NMR)により把握することができる。

本発明において、耐熱性が特に優れた熱収縮性フィルムを得る場合、共重合体水添物を使用し、しかもその共重合体水添物の示差走査熱量測定(DSC)チャートにおいて、20℃以上、好ましくは30℃以上、更に好ましくは45～100℃、とりわけ好ましくは50～90℃の温度範囲に結晶化ピークを有する共重合体水添物が好ましい。この結晶化ピーク熱量は3J/g以上、好ましくは6J/g以上、更に好ましくは10J/g以上である。結晶化ピークを有する共重合体水添物は、水添前の共重合体中のビニル結合量を30%未満、好ましくは5～25%、更に好ましくは7～25%、とりわけ好ましく

は8〜20%に設定することにより得ることができる。特に水添前の共重合体中にビニル結合量が5〜25%、好ましくは7〜20%、更に好ましくは8〜18%である共役ジエン重合体セグメントを少なくとも1つ含有させることが推奨される。

本発明において、成分(III)の共重合体又はその水添物は、その粘弾性測定における $\tan \delta$ ピーク温度が -90°C 〜 0°C 、好ましくは -90°C 〜 -10°C の範囲に少なくとも1つ以上有することが低温における伸び等の低温特性の点で推奨される。

[0016] 本発明において成分(II)のシンジオタクチック構造を有するスチレン系樹脂とは、立体化学構造がシンジオタクチック構造、即ち炭素-炭素結合から形成される主鎖に対して側鎖であるフェニル基が交互に反対方向に位置する立体構造を有するものであり、そのタクティシティーは同位体炭素による核磁気共鳴法(^{13}C -NMR法)により定量される。 ^{13}C -NMR法により測定されるタクティシティーは、連続する複数個の構成単位の存在割合、例えば2個の場合はダイアッド、3個の場合はトリアッド、5個の場合はペンタッドによって示すことができるが、本発明に言うシンジオタクチック構造を有するスチレン系樹脂とは、通常はラセミダイアッドで75%以上、好ましくは85%以上、若しくはラセミペンタッドで30%以上、好ましくは50%以上のシンジオタクティシティーを有するポリスチレン、ポリ(アルキルスチレン)、ポリ(ハロゲン化スチレン)、ポリ(ハロゲン化アルキルスチレン)、ポリ(アルコキシスチレン)、ポリ(ビニル安息香酸エステル)、これらの水素化重合体及びこれらの混合物、又はこれらを主成分とする共重合体を指称する。なお、ここでポリ(アルキルスチレン)としては、ポリ(メチルスチレン)、ポリ(エチルスチレン)、ポリ(イソピルスチレン)、ポリ(ターシャリーブチルスチレン)、ポリ(フェニルスチレン)、ポリ(ビニルナフタレン)、ポリ(ビニルスチレン)等がある。ポリ(ハロゲン化スチレン)としては、ポリ(クロロスチレン)、ポリ(ブロモスチレン)、ポリ(フルオロスチレン)等がある。また、ポリ(ハロゲン化アルキルスチレン)としては、ポリ(クロロメチルスチレン)等がある。またポリ(アルコキシスチレン)としては、ポリ(メトキシスチレン)、ポリ(エトキシスチレン)等がある。なお、これらのうち特に好ましいスチレン系樹脂としては、ポリスチレン、ポリ(p-メチルスチレン)、ポリ(m-メチルスチレン)、ポリ(p-ターシャリーブチルスチレン)、ポリ(p-クロロスチレン)、ポリ(m-クロロスチレン)、ポリ(p-フルオロスチレン)、水素化ポリスチレン及びこれらの構造単位を含む

共重合体が挙げられる。このスチレン系樹脂は分子量について特に制限はないが、重量平均分子量が10,000以上、好ましくは50,000〜100,000である。さらに、分子量分布についてもその広狭は制約がなく、様々なものを充当することが可能である。このようなシンジオタクチックスチレン系樹脂は、例えば、不活性炭化水素溶媒中又は溶媒の不存在下に、チタン化合物及び水とトリアルキルアルミニウムの縮合生成物を触媒として、スチレン系単量体(上記のスチレン系樹脂に対応する単量体)を重合することにより製造することができる(特開昭62-187708号公報)。また、ポリ(ハロゲン化アルキルスチレン)については特開平1-46912号公報、これらの水素化重合体は特開平1-178505号公報記載の方法などにより得ることができる。

- [0017] なお、これらのシンジオタクチック構造を有するスチレン系樹脂の好適な形態はスチレンと、アルキルスチレン、ハロゲン化スチレン、ハロゲン化アルキルスチレン、アルコキシスチレン、及びビニル安息香酸エステルからなる群から選ばれる少なくとも1種のスチレン誘導体との共重合体である。アルキルスチレンとしては、メチルスチレン、エチルスチレン、イソプロピルスチレン、ターシャリーブチルスチレン、フェニルスチレン、ビニルナフタレン、ビニルスチレン等がある。ハロゲン化スチレンとしては、クロロスチレン、ブロモスチレン、フルオロスチレン等がある。また、ハロゲン化アルキルスチレンとしては、クロロメチルスチレン等がある。またアルコキシスチレンとしては、メトキシスチレン、エトキシスチレン等がある。なお、これらのうち特に好ましいスチレン系誘導体としては、p-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-ターシャリーブチルスチレン、p-クロロスチレン、m-クロロスチレン、p-フルオロスチレンが挙げられる。スチレンとスチレン誘導体との共重合体におけるスチレンとスチレン誘導体との割合が、スチレンとスチレン誘導体の合計量100重量部に対して、スチレン誘導体が1重量部以上、50重量部未満、好ましくは1重量部以上、30重量部未満、更に好ましくは3重量部以上、25重量部以下、特に好ましくは5重量部以上、20重量部以下であることが推奨され、この範囲にあつては加工性と耐熱性に優れる。これらの共重合体の中で、スチレンとアルキルスチレンとの共重合体が特に好ましい。また、シンジオタクチック構造を有するスチレン系樹脂は1種のみを単独で、又は2種以上を組み合わせ用いることができる。

[0018] 本発明において、成分(I)と成分(II)と成分(III)の合計量100重量部に対して下記のa)ーc)から選ばれる少なくとも1種を0.1ー100重量部添加することができる。

(a) スチレン系重合体(但し、成分(I)のスチレン系樹脂とは異なる)

(b) 脂肪族不飽和カルボン酸、脂肪族不飽和カルボン酸無水物、及び脂肪族不飽和カルボン酸エステルからなる群から選ばれる少なくとも1種の脂肪族不飽和カルボン酸又はその誘導体と、ビニル系芳香族炭化水素との共重合体

(c) ゴム変性スチレン系重合体

本発明に使用することができる(a)スチレン系重合体は、前記のビニル芳香族炭化水素又はこれと共重合可能なモノマーを重合して得られるもの(但し、(b)を除く)である。ビニル芳香族炭化水素と共重合可能なモノマーとしては、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等が挙げられる。スチレン系重合体としては、ポリスチレン、スチレンー α ーメチルスチレン共重合体、アクリロニトリルースチレン共重合体、メタクリロニトリルースチレン共重合体等が挙げられる。また、スチレン系重合体のうち、スチレンを重合させたポリスチレンはアイソタクチックポリスチレンも含む。これらのスチレン系重合体の重量平均分子量は、一般に50000ー1000000、好ましくは100000ー500000の重合体を使用できる。また、これらのスチレン系重合体は単独、又は二種以上の混合物として使用でき、耐熱性改良剤として利用できる。

本発明で使用することができる成分(b)である、脂肪族不飽和カルボン酸、脂肪族不飽和カルボン酸無水物、及び脂肪族不飽和カルボン酸エステルからなる群から選ばれる少なくとも1種の脂肪族不飽和カルボン酸又はその誘導体と、ビニル系芳香族炭化水素との共重合体に使用される脂肪族不飽和カルボン酸は、アクリル酸、メタアクリル酸、フマル酸、イタコン酸、マレイン酸などが挙げられ、また脂肪族不飽和カルボン酸無水物としては無水フマル酸、無水イタコン酸、無水マレイン酸などが挙げられ、さらに脂肪族不飽和カルボン酸エステルとしては、上記の脂肪族不飽和カルボン酸と炭素数C1ーC12、好ましくはC2ーC12のアルコールとのモノ又はジエステルが挙げられる。成分(b)における脂肪族不飽和カルボン酸及び／又は脂肪族不飽和カルボン酸誘導体の含有量は、一般に5ー50重量%、好ましくは8ー30重量%、更に好ましくは10ー25重量%である。

なお、成分(b)の製造方法は、スチレン系樹脂を製造する公知の方法、例えば、塊状重合法、溶液重合法、懸濁重合法、乳化重合法等を用いることができる。成分(b)の重量平均分子量は、一般に50000～500000の重合体を使用できる。

[0019] 本発明で使用することができる成分(c)のゴム変性スチレン系重合体は、前記のビニル芳香族炭化水素と共重合可能なモノマーとエラストマーとの混合物を重合することによって得られる。重合方法としては懸濁重合、乳化重合、塊状重合、塊状-懸濁重合等が一般的に行われている。ビニル芳香族炭化水素としてはスチレン、 α -メチルスチレン、ビニルナフタレン等が挙げられ、ビニル芳香族炭化水素と共重合可能なモノマーとしてはアクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、無水マレイン酸等が挙げられる。また、共重合可能なエラストマーとしては天然ゴム、合成イソプレンゴム、ブタジエンゴム、スチレン-ブタジエンゴム、ハイスチレンゴム等が使用される。

これらのエラストマーは、ビニル芳香族炭化水素又はこれと共重合可能なモノマー100重量部に対して、一般に3～50重量部の量で該モノマーに溶解して、或いはラテックス状で、乳化重合、塊状重合、塊状-懸濁重合等に供される。特に好ましいゴム変性スチレン系重合体としては、耐衝撃性ゴム変性スチレン系重合体(HIPS)が挙げられる。ゴム変性スチレン系重合体は剛性、耐衝撃性、滑り性の改良剤として利用できる。これらのゴム変性スチレン系重合体の重量平均分子量は、一般に50000～500000の重合体を使用できる。ゴム変性スチレン系重合体の添加量は透明性維持を考慮すると0.1～10重量部が好ましい。

[0020] 本発明の熱収縮性フィルムを構成する組成物は、成分(I)の共重合体等と成分(II)のシンジオタクチック構造を有するスチレン系樹脂及び成分(III)の共重合体等を含んでなり、収縮特性と剛性のバランスの点で、成分(I)と成分(II)と成分(III)からの合計を100とした重量比が5～50/1～50/10～60、好ましくは10～45/5～45/20～55、更に好ましくは10～40/10～40/30～55である。

また、本発明の熱収縮性フィルムを構成する組成物は、耐熱性と収縮性のバランスの点で、該組成物の粘弾性測定における貯蔵弾性率の70℃の値が 1×10^9 Pa以下、好ましくは 1×10^8 Pa以下、更に好ましくは 1×10^7 Pa以下である。かかる熱収縮フ

フィルムを得る場合、成分(I)の共重合体等のビカッ軟化温度が60〜80℃、好ましくは63〜77℃、更に好ましくは65〜75℃、とりわけ好ましくは67〜73度の範囲であって、動的粘弾性測定における $\tan \delta$ のピーク温度が75〜115℃、75〜115℃、好ましくは80〜105℃、更に好ましくは85〜100℃、とりわけ好ましくは90〜95℃の範囲にある。また、成分(I)と成分(II)と成分(III)に加えて上記のa)〜c)から選ばれる少なくとも1種のビニル芳香族炭化水素系重合体を使用する場合、そのビニル芳香族炭化水素系重合体のビカッ軟化温度が55〜85℃、好ましくは60〜80℃、更に好ましくは63〜77℃、とりわけ好ましくは65〜75℃の範囲であって、動的粘弾性測定における $\tan \delta$ のピーク温度が65〜115℃、70〜110℃、好ましくは73〜105℃、更に好ましくは75〜100℃、とりわけ好ましくは90〜95℃の範囲にある。

一方、特に耐熱性の良好な熱収縮性フィルムを得る場合には、該熱収縮フィルムのDSC測定において200〜270℃、好ましくは210〜265℃、更に好ましくは220〜260℃、とりわけ好ましくは230〜255℃に結晶融解ピークを有する。耐熱性の点で、この融解ピーク熱量は1J/g以上、好ましくは2J/g以上、更に好ましくは3J/g以上、とりわけ好ましくは4J/g以上であることが推奨される。熱収縮性フィルムのピーク熱量は、成分(III)のスチレンとスチレン系誘導体の共重合比、タクティシティ、及び成分(I)と成分(II)と成分(III)の配合比率を調整することにより発熱ピーク量を調整することができる。

本発明の熱収縮性フィルムは、該熱収縮フィルムのDSC測定において100〜180℃、好ましくは105〜175℃、更に好ましくは110〜170℃、とりわけ好ましくは115℃〜165℃に冷結晶化のピークを有する。

[0021] 本発明の熱収縮性フィルムに使用する組成物には滑剤として脂肪酸アミド、パラフィン及び炭化水素系樹脂、及び脂肪酸からなる群から選ばれる少なくとも1種を、共重合体等100重量部に対して0.01〜5重量部、好ましくは0.05〜4重量部、更に好ましくは0.1〜3重量部添加することによって、耐ブロッキング性が良好となる。

脂肪酸アミドとしては、ステアロアミド、オレイルアミド、エルシルアミド、ベヘンアミド、高級脂肪酸のモノ又はビスアミド、エチレンビスステアロアミド、ステアリルオレイルアミド、N-ステアリルエルクアミド等があるが、これらは単独又は2種以上混合して使用で

きる。パラフィン及び炭化水素系樹脂としてはパラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、流動パラフィン、パラフィン系合成ワックス、ポリエチレンワックス、複合ワックス、モンタンワックス、炭化水素系ワックス、シリコンオイル等があるが、これらは単独又は2種以上混合して使用できる。

脂肪酸としては飽和脂肪酸、不飽和脂肪酸、N-置換脂肪酸等が挙げられる。すなわち、ラウリン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘン酸、ヒドロキシステアリン酸等の飽和脂肪酸、オレイン酸、エルカ酸、リシノール酸等の不飽和脂肪酸、N-ステアリルステアリン酸、N-オレイルオレイン酸、N-ステアリルオレイン酸、N-オレイルステアリン酸、N-ステアリルエルカ酸、N-オレイルパルミチン酸、メチロールステアリン酸、メチロールベヘン酸等の置換脂肪酸、メチレンビスステアリン酸、エチレンビスカプリン酸、エチレンビスラウリン酸、エチレンビスステアリン酸、エチレンビスイソステアリン酸、エチレンビスヒドロキシステアリン酸、エチレンビスベヘン酸、ヘキサメチレンビスヒドロキシステアリン酸、N, N'-ジステアリルアジピン酸、N, N'-ジステアリルセバシン酸等の飽和脂肪酸、エチレンビスオレイン酸、ヘキサメチレンビスオレイン酸、N, N'-ジオレイルアジピン酸、N, N'-ジオレイルセバシン酸等の不飽和脂肪酸、m-キシリレンビスステアリン酸、N, N'-ジステアリルイソフタル酸等があるが、これらは単独又は2種以上混合して使用できる。

[0022] 本発明の熱収縮性フィルムに使用する組成物には、紫外線吸収剤及び光安定剤としてベンゾフェノン系紫外線吸収剤、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、及びヒンダードアミン系光安定剤からなる群から選ばれる少なくとも1種の紫外線吸収剤及び光安定剤を、共重合体等100重量部に対して0.05〜3重量部、好ましくは0.05〜2.5重量部、更に好ましくは0.1〜2重量部添加することによって、耐光性が向上する。

ベンゾフェノン系紫外線吸収剤としては、2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2, 2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2, 2'-ジヒドロキシ-4, 4'-ジメトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-n-オクトキシベンゾフェノン、2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、4-ドデシロキシ-2-ヒドロキシベンゾフェノン、3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンゾイル酸、n-ヘキサ

デシルエステル、ビス(5-ベンゾイル-4-ヒドロキシ-2-メトキシフェニル)メタン、1, 4-ビス(4-ベンゾイル-3-ヒドロキシフェノキシ)ブタン、1, 6-ビス(4-ベンゾイル-3-ヒドロキシフェノキシ)ヘキササン等がある。

ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤としては、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチル-5'-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-ブチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-tert-オクチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-アミルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-3'-(3', 4', 5', 6'-テトラヒドロフタルイミドメチル)-5'-メチルフェニル]ベンゾトリアゾール、2-2'-メチレンビス[4-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)-6-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)フェノール]、2-[2-ヒドロキシ-3, 5-ビス(α , α -ジメチルベンジル)フェニル]-2H-ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-4-オクチルオキシフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール、2-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-メチル-6-(3, 4, 5, 6-テトラヒドロフタルイミジルメチル)フェノール等がある。

[0023] ヒンダードアミン系光安定剤としては、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、ビス(1, 2, 6, 6, 6-ペンメチル-4-ピペリジル)セバケート、1-[2-{3-(3, 5-ジ-第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシ}エチル]-4-{3-(3, 5-ジ-第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシ}-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、8-アセチル-3-ドデシル-7, 7, 9, 9-テトラメチル-1, 3, 8-トリアサスピロ[4, 5]デカン-2, 4-ジオン、4-ベンゾイルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、こはく酸ジメチル-1-(2-ヒドロキシエチレン)-4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン重縮合物が挙げられる。

また、ポリ[[6-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)イミノ-1, 3, 5-トリアジン-2, 4-ジイル][(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ]ヘキサメチレン[[2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル]イミノ]]、ポリ[6-モルホリノ-s-トリアジン-2, 4-ジイル][(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ]-ヘキサメチレン[(2, 2, 6, 6-

テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ]]、2-(3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-2-n-ブチルマロン酸ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)、テトラキシ(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボキシレート、テトラキシ(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボキシレート、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボシ酸と1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジノールとトリデシルアルコールとの縮合物が挙げられる。

さらにまた、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸と2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジノールとトリデシルアルコールとの縮合物、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸と1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジノールと β , β , β , β -テトラメチル-3, 9-(2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5, 5]ウンデカン)ジエタノールとの縮合物、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸と2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジノールと β , β , β , β -テトラメチル-3, 9-(2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5, 5]ウンデカン)ジエタノールとの縮合物、N, N'-ビス(3-アミノプロピル)エチレンジアミン2, 4-ビス[N-ブチル-N-(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)アミノ]-6-クロロ-1, 3, 5-トリアジン縮合物、ジブチルアミン1, 3, 5-トリアジンN, N-ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリシル-1, 6-ヘキサメチレンジアミンN-2, 2, 6, 6-テトラメチ-4-ピペリジル)ブチルアミンの重縮合物、1, 2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリシル-メタクリレート、2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリシル-メタクリレート等がある。

[0024] 本発明の熱収縮性フィルムに使用する組成物には、安定剤として2-[1-(2-ヒドロキシ-3, 5-ジ-*t*-ペンチルフェニル)エチル]-4, 6-ジ-*t*-ペンチルフェニルアクリレート、2-*t*-ブチル-6-(3-*t*-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-4-メチルフェニルアクリレート、及び2, 4-ビス[(オクチルチオ)メチル]-*o*-クレゾールからなる群から選ばれる少なくとも1種を、共重合体等100重量部に対して、0.05〜3重量部、更に好ましくは0.1〜2重量部添加することによって、ゲル抑制効果を得ることができる。安定剤が0.05重量部未満ではゲルを抑制する効果がなく、3重量部を超えて添加しても本発明以上のゲル抑制効果に寄与しない。

本発明の熱収縮性フィルムに使用する組成物には、*n*-オクタデシル3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、2-*t*-ブチル-6-(3-*t*-ブチル-2

ーヒドロキシ-5-メチルベンジル)-4-メチルフェニルアクリレート、2, 4-ビス[(オクチルチオ)メチル]-o-クレゾール、テトラキス[メチレン-3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン、1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、2, 4-ビス-(n-オクチルチオ)-6-(4-ヒドロキシ-3, 5-ジ-tert-ブチルアニリン)-1, 3, 5-トリアジン等のフェノール系安定剤の少なくとも1種を、共重合体等100重量部に対して、0.05〜3重量部、トリス(ノニルフェニル)フォスファイト、2, 2-メチレンビス(4, 6-ジ-tert-ブチルフェニル)オクチルホスファイト、2-[[2, 4, 8, 10-テトラキス(1, 1-ジメチルエチル)ジベンゾ[d, f][1, 3, 2]ジオキサフォスフェイン-6-イル]オキシ]-N, N-ビス[2-[[2, 4, 8, 10-テトラキス(1, 1-ジメチルエチル)ジベンゾ[d, f][1, 3, 2]ジオキサフォスフェイン-6-イル]オキシ]-エチル]-エタンアミン、トリス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)フォスファイト等の有機ホスフェート系、有機ホスファイト系安定剤の少なくとも1種を、共重合体等100重量部に対して、0.05〜3重量部添加することができる。

本発明の熱収縮性フィルムに使用する組成物には、目的に応じて種々の重合体及び添加剤を添加することができる。好適な重合体としては、ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンのブロック共重合体エラストマー又はその水添物、本発明で使用するブロック共重合体とは異なるビニル芳香族炭化水素と共役ジエンのブロック共重合体樹脂又はその水添物等である。

[0025] 本発明において、ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンのブロック共重合体エラストマー又はその水添物は、ビニル芳香族炭化水素単位含有量が60重量%未満、好ましくは10〜50重量%で、本発明のブロック共重合体と同様の構造を有するものが使用でき、本発明で使用する共重合体等100重量部に対して0.5〜30重量部、好ましくは1〜20重量部配合することにより、耐衝撃性や伸び等を改善することができる。

ブロック共重合体エラストマーの水添物において、共役ジエンに基づく不飽和二重結合の水素添加率は目的に合わせて任意に選択でき、特に限定されない。ブロック共重合体エラストマー中の共役ジエンに基づく不飽和二重結合の70%以上、好ましくは80%以上、更に好ましくは90%以上が水添されていてもよい、一部のみが水添されていてもよい。一部のみを水添する場合には、水添率が10%以上、70%未満

、又は15%以上、65%未満、所望によっては20%以上、60%未満にすることが好ましい。

本発明においてシンジオタクチック構造を有するポリスチレン系樹脂の結晶化度を上げる、あるいは結晶径をコントロールするなどの目的に各種各剤などを用いることも可能である。これら核剤としては、アルミニウムジ(p-tert-ブチルベンゾエート)をはじめとするカルボン酸の金属塩、メチレンビス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェノール)アシッドホスフェートナトリウムをはじめとするリン酸の金属塩、タルク、フタロシアニン誘導体など、公知のものから任意に選択して用いることができる。なお、これらの核剤は一種のみを単独で、又は二種以上を組み合わせ用いることができる。

その他の好適な添加剤としては、クマロン-インデン樹脂、テルペン樹脂、オイル等の軟化剤、可塑剤が挙げられる。また、各種の安定剤、顔料、ブロッキング防止剤、帯電防止剤、滑剤等も添加できる。なお、ブロッキング防止剤、帯電防止剤、滑剤としては、例えば脂肪酸アミド、エチレンビスステアロアミド、ソルビタンモノステアレート、脂肪酸アルコールの飽和脂肪酸エステル、ペンタエリストール脂肪酸エステル等、また紫外線吸収剤としては、p-tert-ブチルフェニルサリシレート、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチル-5'-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2, 5-ビス-[5'-tert-ブチルベンゾオキサゾリル(2)]チオフェン等、「プラスチック及びゴム用添加剤実用便覧」(化学工業社)に記載された化合物が使用できる。これらは、本発明で使用する組成物において一般的に0.01〜5重量%、好ましくは0.05〜3重量%の範囲で用いられる。

[0026] 本発明の熱収縮性フィルムは、上記の組成物を通常のTダイ又は環状ダイからフラット状又はチューブ状に180〜270℃、好ましくは200〜260℃で押出成形し、得られた未延伸物を実質的に1軸延伸又は2軸延伸することにより、熱収縮性の1軸又は2軸延伸フィルムとして得られる。

例えば1軸延伸の場合、フィルム、シート状の場合はカレンダーロール等で押出方向に、或いはテンター等で押出方向と直交する方向に延伸し、チューブ状の場合はチューブの押出方向又は円周方向に延伸する。2軸延伸の場合、フィルム、シート状の場合には押出フィルム又はシートを金属ロール等で縦方向に延伸した後、テンタ

一等で横方向に延伸し、チューブ状の場合にはチューブの押出方向及びチューブの円周方向、即ちチューブ軸と直角をなす方向にそれぞれ同時に、又は別々に延伸する。

本発明においては、延伸温度70～130℃、好ましくは75～120℃、更に好ましくは80～110℃で、縦方向及び／又は横方向に延伸倍率1.5～8倍、好ましくは2～6倍に延伸する。延伸温度が70℃未満の場合には延伸時に破断を生じて所望の熱収縮性フィルムが得にくく、130℃を超える場合は収縮特性の良好な物が得難い。延伸倍率は用途によって必要とする収縮率に対応するように上記範囲内で選定されるが、延伸倍率が1.5倍未満の場合は熱収縮率が小さく熱収縮包装用として好ましくなく、また8倍を超える延伸倍率は延伸加工工程における安定生産上好ましくない。2軸延伸の場合、縦方向及び横方向における延伸倍率は同一であっても、異なってもよい。1軸延伸又は2軸延伸の熱収縮性フィルムは、次いで必要に応じて90～160℃、好ましくは100～155℃で短時間、例えば3～60秒間、好ましくは10～40秒間熱処理して室温下における自然収縮を防止する手段を実施することも可能である。

このようにして得られた熱収縮性のフィルムを熱収縮性包装用素材や熱収縮性ラベル用素材として使用するには、延伸方向における80℃の熱収縮率が5～70%、好ましくは10～60%、更に好ましくは15～50%である。熱収縮率がかかる範囲の場合、熱収縮率と自然収縮率のバランスに優れた熱収縮性フィルムが得られる。なお、本発明において80℃の熱収縮率は低温収縮性の尺度であり、1軸延伸又は2軸延伸フィルムを80℃の熱水、シリコーンオイル、グリセリン等の成形品の特性を阻害しない熱媒体中に10秒間浸漬したときの成形品の各延伸方向における熱収縮率である。本発明においては、上記熱収縮率の範囲において、熱収縮フィルム自体の自然収縮率が2.5%以下、好ましくは2.0%以下、更に好ましくは1.5%以下であることが推奨される。ここで熱収縮フィルム自体の自然収縮率とは、上記熱収縮率の範囲の熱収縮フィルムを35℃で5日間放置し、後述する式により算出した値である。

更に、本発明の1軸延伸又は2軸延伸フィルムは、延伸方向における引張弾性率が7000～35000Kg/cm²、好ましくは7500～30000Kg/cm²、更に好ましくは8

000～25000Kg/cm²、特に好ましくは9000～20000Kg/cm²であることが熱収縮包装材として推奨される。延伸方向における引張弾性率が7000Kg/cm²未満の場合は収縮包装工程においてへたりを生じ正常な包装ができず好ましくなく、35000Kg/cm²を超えるとフィルムの耐衝撃性が低下するため好ましくない。

本発明の熱収縮性フィルムを熱収縮性包装材として使用する場合、目的の熱収縮率を達成するために130～300℃、好ましくは150～250℃の温度で数秒から数分、好ましくは1～60秒加熱して熱収縮させることができる。

[0027] 本発明の熱収縮性フィルムは、少なくとも2層、好ましくは少なくとも3層構造を有する多層積層体であってもよい。多層積層体としての使用形態は、例えば特公平3-5306号公報に開示されている形態が具体例として挙げられる。本発明の熱収縮性フィルムを構成する組成物は中間層及び両外層に用いてもよい。本発明のブロック共重合体等又はブロック共重合体組成物を多層フィルムに使用する場合、本発明の熱収縮性フィルムを構成する組成物を使用したフィルム層以外の層は特に制限はなく、構成成分や組成等が異なる本発明で規定する組成物、或いは本発明以外のブロック共重合体又は本発明以外のブロック共重合体と前記のビニル芳香族炭化水素系重合体との組成物を組み合わせた多層積層体であってもよい。またその他、ポリプロピレン、ポリエチレン、エチレン系重合体(エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-エチルアクリレート共重合体、エチレン-アクリル酸共重合体等)、アイオノマー樹脂、ナイロン系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリメチルメタクリレート樹脂、ABS樹脂、前記のビニル芳香族炭化水素系重合体等から選ばれた少なくとも1種類の成分が挙げられるが、好ましくは本発明以外のブロック共重合体又は本発明以外のブロック共重合体と前記のビニル芳香族炭化水素系重合体との組成物、前記のビニル芳香族炭化水素系重合体である。

本発明において好ましい熱収縮性多層フィルムは、本発明の熱収縮性フィルムからなる層を、多層フィルムの少なくとも1つの層とし、延伸方向における50℃の熱収縮率が5～70%、好ましくは10～60%、更に好ましくは15～50%である熱収縮性多層フィルムである。

[0028] 本発明の熱収縮性フィルム及び熱収縮性多層フィルムの厚さは10～300μm、好

ましくは20ー200 μ m、更に好ましくは30ー100 μ mで、内層と両表層との厚みの割合は5／95ー45／55、好ましくは10／90ー35／65であることが推奨される。

本発明の熱収縮性フィルムは、その特性を生かして種々の用途、例えば生鮮食品、菓子類の包装、衣類、文具等の包装等に利用できる。特に好ましい用途としては、本発明で規定するブロック共重合体の1軸延伸フィルムに文字や図案を印刷した後、プラスチック成形品や金属製品、ガラス容器、磁器等の被包装体表面に熱収縮により密着させて使用する、いわゆる熱収縮性ラベル用素材としての利用が挙げられる。

特に、本発明の1軸延伸熱収縮性フィルムは耐熱性、低温収縮性に特に優れるため、高温の条件下で使用されるプラスチック成形品の熱収縮性ラベルの他、高温に加熱すると変形のおそれのあるプラスチック成形品の熱収縮性ラベル素材、熱膨張率や吸水性等が本発明のブロック共重合体とは極めて異なる材質、例えば金属、磁器、ガラス、紙、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン等のポリオレフィン系樹脂、ポリメタクリル酸エステル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート等のポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂から選ばれる少なくとも1種を構成素材として用いた容器の熱収縮性ラベル素材として好適に利用できる。

なお、本発明の熱収縮性フィルムが利用できるプラスチック容器を構成する材質としては、上記の樹脂の他、ポリスチレン、ゴム変性耐衝撃性ポリスチレン(HIPS)、スチレンーブチルアクリレート共重合体、スチレンーアクリロニトリル共重合体、スチレンー無水マレイン酸共重合体、アクリロニトリルーブタジエンスチレン共重合体(ABS)、メタクリル酸エステルーブタジエンスチレン共重合体(MBS)、ポリ塩化ビニル系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂、フェノール樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、シリコーン樹脂等を挙げることができる。これらのプラスチック容器は2種以上の樹脂類の混合物でも、積層体であってもよい。

また、本発明の熱収縮性フィルムを熱収縮性ラベル用素材として使用する場合、延伸方向と直交する方向における80℃の熱収縮率は20%未満、好ましくは10%未満、更に好ましくは5%未満である。

[0029] 実施例

A. 成分(I)の調製

a. 共重合体A-1

スチレン含有量が90重量%の共重合体A-1を次のような方法で調製した。

攪拌機付き重合器にテトラメチルエチレンジアミンを0.3重量部及びn-ブチルリチウムを全使用モノマー100重量部に対して0.045重量部添加した後、重合器内の温度を約70℃に調整した。次にスチレン82重量部、ブタジエン10重量部を含有するシクロヘキサン溶液(モノマー濃度20重量%)を80分かけて連続的に添加して重合させた。さらにスチレン8重量部を含有するシクロヘキサン溶液(モノマー濃度20重量%)を10分かけて連続的に添加して重合させた。この間、重合器内の温度は約70℃に調整した次に重合器にメタノールをn-ブチルリチウムに対して1.0倍モル添加して重合を停止し、安定剤として2-[1-(2-ヒドロキシ-3,5-ジ-*t*-ペンチルフェニル)エチル]-4,6-ジ-*t*-ペンチルフェニルアクリレートをブロック共重合体組成物100重量部に対して0.6重量部を加えた後、脱溶媒して共重合体A-1を得た。

b. 共重合体A-2

スチレン含有量が85重量%の共重合体A-1を次のような方法で調整した。

攪拌機付き重合器にテトラメチルエチレンジアミンを0.3重量部及びn-ブチルリチウムを全使用モノマー100重量部に対して0.043重量部添加した後、重合器内の温度を、約70℃に調整した。次にスチレン77重量部、ブタジエン15重量部を含有するシクロヘキサン溶液(モノマー濃度20重量%)を80分かけて連続的に添加して重合させた。さらにスチレン8重量部を含有するシクロヘキサン溶液(モノマー濃度20重量%)を10分かけて連続的に添加して重合させた。この間、重合器内の温度は約70℃に調整した次に重合器にメタノールをn-ブチルリチウムに対して1.0倍モル添加して重合を停止し、安定剤として2-[1-(2-ヒドロキシ-3,5-ジ-*t*-ペンチルフェニル)エチル]-4,6-ジ-*t*-ペンチルフェニルアクリレートをブロック共重合体組成物100重量部に対して0.6重量部を加えた後、脱溶媒して共重合体A-2を得た。

c. 共重合体A-3

スチレン含有量が90重量%の共重合体A-3を次のような方法で調製した。

攪拌機付き重合器にテトラメチルエチレンジアミンを0.3重量部及びn-ブチルリチウムを全使用モノマー100重量部に対して0.043重量部添加した後、重合器内の温度を約70°Cに調整した。次にスチレン82重量部、ブタジエン10重量部を含有するシクロヘキサン溶液(モノマー濃度20重量%)を75分かけて連続的に添加して重合させた。さらにスチレン8重量部を含有するシクロヘキサン溶液(モノマー濃度20重量%)を10分かけて連続的に添加して重合させた。この間、重合器内の温度は約70°Cに調整した次に重合器にメタノールをn-ブチルリチウムに対して1.0倍モル添加して重合を停止し、安定剤として2-[1-(2-ヒドロキシ-3,5-ジ-tert-ペンチルフェニル)エチル]-4,6-ジ-tert-ペンチルフェニルアクリレートをブロック共重合体組成物100重量部に対して0.6重量部を加えた後、脱溶媒して共重合体A-3を得た

[0030] d. 参考例: 共重合体A'-4

スチレン含有量が80重量%の共重合体A'-4を次のような方法で調整した。

攪拌機付き重合器にテトラメチルエチレンジアミンを0.3重量部及びn-ブチルリチウムを全使用モノマー100重量部に対して0.045重量部添加した後、重合器内の温度を約70°Cに調整した。次にスチレン30重量部、ブタジエン20重量部を含有するシクロヘキサン溶液(モノマー濃度20重量%)を50分かけて連続的に添加して重合させた。さらにスチレン50重量部を含有するシクロヘキサン溶液(モノマー濃度20重量%)を10分かけて連続的に添加して重合させた。この間、重合器内の温度は約70°Cに調整した次に重合器にメタノールをn-ブチルリチウムに対して1.0倍モル添加して重合を停止し、安定剤として2-[1-(2-ヒドロキシ-3,5-ジ-tert-ペンチルフェニル)エチル]-4,6-ジ-tert-ペンチルフェニルアクリレートをブロック共重合体組成物100重量部に対して0.6重量部を加えた後、脱溶媒して共重合体A'-4を得た。

d. 参考例: 共重合体A'-5

スチレン含有量が77重量%の共重合体A'-5を次のような方法で調製した。

攪拌機付き重合器にスチレン32重量部を含むシクロヘキサン溶液(モノマー濃度20重量%)を添加後約70°Cに加熱し、n-ブチルリチウムを全使用モノマー100重量部に対して0.065部添加して約70°Cで1時間重合した。次にスチレン20重量部と1,3-ブタジエン11重量部、イソプレン12重量部を含むシクロヘキサン溶液(モノマー

濃度20重量%)を1時間かけて連続的に添加して約70℃で1時間重合した。その後更にスチレン25重量部を含むシクロヘキサン溶液(モノマー濃度20重量%)を添加して約70℃で1時間重合した。

上記成分(I)の組成を表1に示す。

[0031] B. 成分(II)の調製

a. スチレン系樹脂B-1の調製

シンジオタクティック構造を有するスチレン系樹脂B-1を次のような方法で調製した。

十分に乾燥し窒素置換された容器にトルエン、トリイソブチルアルミニウム3.8mmol、メチルアルミノキサン16.8mmol、オクタヒドロフルオレニルチタントリメチシド0.15mmolを入れ、Ti濃度が3mmol/lになるように調製した。各成分を混合後、1時間攪拌し、触媒として用いた。

また、十分に乾燥し窒素置換された反応器にスチレン4.3リットル、パラメチルスチレン0.7リットル、トリエチルアルミニウムをモル比でスチレン/トリエチルアルミニウム=3500/1になるように入れ、十分に攪拌した。スチレンとトリエチルアルミニウムの混合物を78℃まで昇温させた後、上記で調製した触媒21mlを加え重合を開始した。1時間後、メタノールを加えて重合を停止させた。得られた重合体をメタノールで洗浄後、200℃、2時間乾燥した。パラメチルスチレンの含有量が約14重量%、MFR(300℃、1.2kg荷重)が約25g/10minのシンジオタクティック構造を有するスチレン系樹脂B-1を得た。

b. スチレン系樹脂B-2の調製

シンジオタクティック構造を有するスチレン系樹脂B-1を次のような方法で調製した。

十分に乾燥し窒素置換された容器にトルエン、トリイソブチルアルミニウム3.8mmol、メチルアルミノキサン16.8mmol、オクタヒドロフルオレニルチタントリメチシド0.15mmolを入れ、Ti濃度が3mmol/lになるように調整した。各成分を混合後、1時間攪拌し、触媒として用いた。

また、十分に乾燥し窒素置換された反応器にスチレン4.65リットル、パラメチルス

チレン0.35リットル、トリエチルアルミニウムをモル比でスチレン／トリエチルアルミニウム＝3500／1になるように入れ、十分に攪拌した。スチレンとトリエチルアルミニウムの混合物を78℃まで昇温させた後、上記で調製した触媒21mlを加え重合を開始した。1時間後、メタノールを加えて重合を停止させた。得られた重合体をメタノールで洗浄後、200℃、2時間乾燥した。パラメチルスチレンの含有量が約14重量%、MFR(300℃、1.2kg荷重)が約25g／10minのシンジオタクティック構造を有するスチレン系樹脂B-2を得た。

c. 参考例:スチレン系樹脂B'-3の調製

B'-3としてポリスチレンジャパン社製の汎用ポリスチレンを用いた。

上記成分(II)の組成を表2に示す。

[0032] C. 成分(III)の調製

a. 共重合体C-1の調製

スチレン含有量が770%の共重合体C-1を次のような方法で調製した。

攪拌機付き重合器にスチレン27重量部を含むシクロヘキサン溶液(モノマー濃度20重量%)を添加後約70℃に加熱し、n-ブチルリチウムを全使用モノマー100重量部に対して0.065部添加して約70℃で1時間重合した。次にスチレン18重量部と1,3-ブタジエン15重量部、イソプレン15重量部を含むシクロヘキサン溶液(モノマー濃度20重量%)を1時間かけて連続的に添加して約70℃で1時間重合した。その後更にスチレン25重量部を含むシクロヘキサン溶液(モノマー濃度20重量%)を添加して約70℃で1時間重合した。

b. 共重合体C-2の調製

スチレン含有量が77重量%の共重合体C-2を次のような方法で調製した。

攪拌機付き重合器にスチレン32重量部を含むシクロヘキサン溶液(モノマー濃度20重量%)を添加後約70℃に加熱し、n-ブチルリチウムを全使用モノマー100重量部に対して0.065部添加して約70℃で1時間重合した。次にスチレン20重量部と1,3-ブタジエン11重量部、イソプレン12重量部を含むシクロヘキサン溶液(モノマー濃度20重量%)を1時間かけて連続的に添加して約70℃で1時間重合した。その後更にスチレン25重量部を含むシクロヘキサン溶液(モノマー濃度20重量%)を添加

して約70°Cで1時間重合した。

c. 共重合体C-3の調製

スチレン含有量が75重量%の共重合体C-2を次のような方法で調製した。

攪拌機付き重合器にスチレン30重量部を含むシクロヘキサン溶液(モノマー濃度20重量%)を添加後約70°Cに加熱し、n-ブチルリチウムを全使用モノマー100重量部に対して0.065部添加して約70°Cで1時間重合した。次にスチレン20重量部と1,3-ブタジエン10重量部、イソプレン15重量部を含むシクロヘキサン溶液(モノマー濃度20重量%)を1時間かけて連続的に添加して約70°Cで1時間重合した。その後更にスチレン25重量部を含むシクロヘキサン溶液(モノマー濃度20重量%)を添加して約70°Cで1時間重合した。

d. 参考例: 共重合体C'-4の調製

スチレン含有量が78重量%の共重合体C-2を次のような方法で調製した。

攪拌機付き重合器にスチレン33重量部を含むシクロヘキサン溶液(モノマー濃度20重量%)を添加後約70°Cに加熱し、n-ブチルリチウムを全使用モノマー100重量部に対して0.065部添加して約70°Cで1時間重合した。次にスチレン20重量部と1,3-ブタジエン22重量部を含むシクロヘキサン溶液(モノマー濃度20重量%)を1時間かけて連続的に添加して約70°Cで1時間重合した。その後更にスチレン25重量部を含むシクロヘキサン溶液(モノマー濃度20重量%)を添加して約70°Cで1時間重合した。

上記成分(III)の組成を表3に示す。

[0033] D. 測定・評価方法

実施例及び比較例に記載した測定及び評価は以下の方法で行った。

1) スチレン含有量

ブロック共重合体等のスチレン含有量は、紫外分光光度計(装置名:UV-2450; 島津製作所製)を用いて測定した。

2) ブロックスチレン含有量及びブロック率

水添前のブロック共重合体を、四酸化オスミウムを触媒としてターシャリーブチルヒドロペルオキシドにより酸化分解する方法(I. M. KOLTHOFF, et al., J. Polym. S

ci. 1, 429 (1946)に記載の方法)でブロックスチレン含有量を測定した。また、ブロック率は同法により得たビニル芳香族炭化水素重合体ブロック成分(但し平均重合度が約30以下のビニル芳香族炭化水素重合体成分は除かれている)を用いて、次の式から求めた。

ブロック率(重量%) = (ブロック共重合体中のビニル芳香族炭化水素重合体ブロックの重量 / ブロック共重合体中の全ビニル芳香族炭化水素単位の重量) × 100

3) ブロックスチレンのピーク分子量

2)で得たビニル芳香族炭化水素重合体ブロック成分をテトラヒドロフラン溶媒に溶解し、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)を用い、定法により得た。ピーク分子量はGPC用単分散ポリスチレンをGPCで測定し、そのピークカウント数と単分散ポリスチレンの数平均分子量との検量線を基に、測定したクロマトチャートからピーク分子量を読み取った。

4) 分子量が35000以上及び以下のブロックスチレンの量

3)で得たブロックスチレンのクロマトチャートから、分子量分布曲線の全面積を求め、分子量35000以上及び以下の面積を分子量分布曲線の全面積で除した値を百分率で表した。

5) 数平均分子量

ブロック共重合体等の分子量は、GPC装置(米国、ウォーターズ製)を用いて測定した。溶媒にはテトラヒドロフランを用い、35℃で測定した。重量平均分子量と数平均分子量が既知の市販の標準ポリスチレンを用いて作成した検量線を使用し、数平均分子量を求めた。

[0034] 6) 熱収縮性フィルムの結晶化ピーク及び結晶化ピーク熱量

フィルムの結晶化ピーク及び結晶化ピーク熱量はDSC(装置名:DSC3200S; マックサイエンス社製)で測定した。室温から20℃/分の昇温速度で300℃まで昇温し、結晶化カーブを測定して結晶化ピークの有無を確認した。また、結晶化ピークがある場合、その極大値のときの温度を結晶化ピーク温度とし、結晶化ピーク熱量を測定した。

7) 動的粘弾性測定

共重合体等の動的粘弾性測定は、粘弾性測定装置DVE-V4(レオロジ(株)社製)を用い、振動周波数35Hz、昇温速度3℃/分、測定温度-100℃〜150℃の範囲で、試験片を5mm×30mmに切断し、熱収縮フィルムの延伸方向と垂直な方向を動的粘弾性の振動方向と並行にして測定を行った。

8) 引張弾性率

JIS K-6732に準拠し、引張速度5mm/分でフィルムの延伸方向について測定した。試験片は幅を12.7mm、標線間を50mmとした。測定温度は23℃で行った。単位はKg/cm²。

9) 破断伸び

JIS K-6732に準拠し、引張速度5mm/分でフィルムの延伸方向と垂直な方向について測定した。試験片は幅を12.7mm、標線間を50mmとした。測定温度は23℃で行った。単位はKg/cm²。

10) ヘーズ

延伸フィルム表面に流動パラフィンを塗布し、ASTM D1003に準拠して測定した。

11) 収縮率

80℃収縮率は、延伸フィルムを80℃の水中に10秒間浸漬し、次式により算出した。

$$\text{熱収縮率(\%)} = (L - L1) / L \times 100、$$

L: 収縮前の長さ、L1: 収縮後の長さ。

12) 耐熱性

MD方向5cm×TD方向10cmの熱収縮性フィルムを重量350gの円筒の表面に巻きつけ、120℃の鉄板上に5分間静置し、フィルムの状態を目視判定した。

<判定基準>

○: フィルムに穴があり

×: フィルムに穴なし

[0035] 実施例1〜14及び比較例1〜5

表4及び5に示す配合組成からなる組成物を、30mm²軸押出機を用いてシリンダ

一温度を260℃に設定し、シートを作製した。次に40mm単軸押出機を用い、これらの組成物を240℃で厚さ0.25mmのシート状に成形し、その後、表4及び5に示す延伸温度でそれぞれ横軸に延伸倍率5倍で1軸延伸して厚さ約60 μ mの熱収縮性フィルムを得た。得られた熱収縮フィルムの性能も表4及び表5に示す。

[0036] [表1]

表 1 成分(I)

	A-1	A-2	A-3	A'-4	A'-5
ビニル芳香族炭化水素/共役ジエン	90/10	85/15	90/10	80/20	77/23
数平均分子量	100000	130000	120000	110000	11000
ブロック率	30	40	50	67	60
ピーク分子量	23000	9000	15000	13000	38000
分子量35000以下の成分	70	60	45	30	50

[表2]

表 2 成分(II)

	B-1	B-2	B'-3※
スチレン/スチレン誘導体	86/14	93/7	汎用ポリスチレン

※ポリスチレンジャパン社製GP685

[表3]

表 3 成分(III)

	C-1	C-2	C-3	C'-4
スチレン	70	77	75	78
ブタジエン	15	11	10	22
イソプレン	15	12	15	0
Mn	100000	110000	100000	110000
BI.St.	60	60	65	60
分子量35000以上の成分	60	50	70	70

[表4]

丁 漿

成分(I)	成分(II)	成分(III)	配合比(I)/(II)/(III)	延伸温度	延伸倍率	イブレン含有量	70°Cの貯蔵弾性率	融解のピーク温度	冷結晶化のピーク温度	引張弾性率	破断伸び	ヘーズ	80°Cの収縮率	耐熱性	7ヶ月経過後の物性値
実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11					
A-2	A-2	A-2	A-2	A-2	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-3					
B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1					
C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1					
20/30/50	30/20/50	40/10/50	40/20/40	40/30/30	20/30/50	30/20/50	40/10/50	40/20/40	40/30/30	30/20/50					
90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90					
5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5					
7.5	7.5	7.5	6	4.5	7.5	7.5	7.5	6	4.5	7.5					
8×10^8	5×10^8	1×10^8	6×10^8	6×10^8	7×10^8	2×10^8	3×10^8	2×10^8	3×10^8	1×10^8					
243	243	243	244	245	243	243	245	244	245	243					
145	145	145	143	143	145	145	145	143	143	145					
13000	12700	12200	13500	14000	13300	12500	11800	13500	14000	12500					
450	580	400	350	200	470	580	400	330	230	580					
1.6	0.9	0.7	0.5	0.3	1.6	0.9	0.7	0.6	0.3	0.9					
15	37	46	51	55	15	35	47	48	53	40					
○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○					
○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○					

[表5]

表5

	実施例12	実施例13	実施例14	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
成分(I)	A-1	A-1	A-2	A'-4	A'-5	A-1	A-1	A-1
成分(II)	B-2	B-2	B-1	B-1	B-1	B-3	B-1	B-1
成分(III)	C-1	C-2	C-3	C-1	C-1	C-1	C'-4	C-1
配合比(I)/(II)/(III)	30/20/50	30/20/50	30/20/50	30/20/50	30/20/50	30/20/50	30/20/50	30/60/10
延伸温度	90	90	90	90	90	90	90	105
延伸倍率	5	5	5	5	5	5	5	5
イブレン含有量	7.5	6	7.5	7.5	9.6	7.5	0	1.5
70°Cの貯蔵弾性率	3×10^8	4×10^8	4×10^8	4×10^8	2×10^8	7×10^8	8×10^8	3×10^9
融解のピーク温度	243	245	243	245	244	—	243	245
冷結晶化のピーク温度	145	145	145	144	143	—	144	145
引張弾性率	12500	12500	12500	13000	9000	12500	12700	15200
破断伸び	580	580	250	250	700	400	380	30
ヘーズ	0.9	0.9	0.4	0.6	1.9	0.8	1.3	0.3
80°Cの収縮率	37	30	24	5	6	35	37	1
耐熱性	○	○	○	○	○	×	○	○
フットプリント	○	○	○	×	○	○	×	○

産業上の利用可能性

[0037] 本発明の熱収縮性フィルムは、低温収縮性及び耐熱性を必要とされる飲料容器包装やキャップシール及び各種ラベル等に好適に利用できる。

請求の範囲

- [1] ビニル芳香族炭化水素単位と共役ジエン単位の重量比が60／40～95／5で、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) 測定による数平均分子量が3万～80万で、ビニル芳香族炭化水素単位のブロック率が10～95重量％であり、分子量5000～30000の範囲にピーク分子量を有するビニル芳香族炭化水素重合体ブロックが少なくとも1つ組み込まれ、且つ該ビニル芳香族炭化水素重合体ブロックの40～95重量％が分子量35000以下である、共重合体及び／又はその水添物 (I) と、
シンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体 (II)
から構成され、成分 (I) と成分 (II) の重量比が99.9／0.1～20／80の範囲である熱収縮性フィルム。
- [2] 前記共重合体及び／又はその水添物 (I) に、分子量8000～27000の範囲にピーク分子量を有するビニル芳香族炭化水素重合体ブロックが少なくとも1つ組み込まれている請求項1記載の熱収縮性フィルム。
- [3] 共重合体及び／又はその水添物 (I)、シンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体 (II)、及びビニル芳香族炭化水素とブタジエンとイソプレンからなるブロック共重合体 (III) から構成され、該ブロック共重合体 (III) のビニル芳香族炭化水素含有量が50～85重量％、イソプレン含有量が1～25重量％であり、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) 測定による数平均分子量が5万～50万、ビニル芳香族炭化水素のブロック率が50～95重量％、該ブロック共重合体中のビニル芳香族炭化水素重合体ブロックの40～95重量％が分子量35000以上で、成分 (I) と成分 (II) と成分 (III) の合計を100とした時の重量比が5～50／1～50／10～60の範囲で、該成分 (I) と成分 (II) と成分 (III) からなる熱収縮性フィルム中のイソプレン含有量が1～20重量％であることを特徴とする熱収縮性フィルム。
- [4] 熱収縮フィルムの粘弾性測定における貯蔵弾性率の70℃の値が 1×10^9 Pa以下である請求項1～3のいずれか一項に記載の熱収縮性フィルム。
- [5] シンジオタクチック構造を有するスチレン系樹脂 (II) が、スチレンと、アルキルスチレン、ハロゲン化スチレン、ハロゲン化アルキルスチレン、アルコキシスチレン、及びビニル安息香酸エステルからなる群から選ばれる少なくとも1種のスチレン誘導体との

共重合体であり、スチレン単位とスチレン誘導体単位の重量比が99／1～50／50である請求項1～3のいずれか一項に記載の熱収縮性フィルム。

- [6] 熱収縮性フィルムのDSC測定において200～270℃に融解のピークを有する請求項1～3のいずれか一項に記載の熱収縮性フィルム。
- [7] 熱収縮性フィルムのDSC測定において100～180℃に冷結晶化のピークを有する請求項1～3のいずれか一項に記載の熱収縮性フィルム。
- [8] 熱収縮性フィルムを構成する成分の合計量100重量部に対して、脂肪酸アミド、パラフィン、炭化水素系樹脂、及び脂肪酸からなる群から選ばれる少なくとも1種の滑剤を0.01～5重量部含有する請求項1～3のいずれか一項に記載の熱収縮性フィルム。
- [9] 熱収縮性フィルムを構成する成分の合計量100重量部に対して、2-[1-(2-ヒドロキシ-3, 5-ジ-*t*-ペンチルフェニル)エチル]-4, 6-ジ-*t*-ペンチルフェニルアクリレート、2-*t*-ブチル-6-(3-*t*-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-4-メチルフェニルアクリレート、及び2, 4-ビス[(オクチルチオ)メチル]-*o*-クレゾールからなる群から選ばれる少なくとも1種の安定剤を0.05～3重量部含有する請求項1～3のいずれか一項に記載の熱収縮性フィルム。
- [10] 熱収縮性フィルムを構成する成分の合計量100重量部に対して、ベンゾフェノン系紫外線吸収剤、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、及びヒンダードアミン系光安定剤からなる群から選ばれる少なくとも1種の紫外線吸収剤又は光安定剤を0.05～3重量部含有する請求項1～3のいずれか一項に記載の熱収縮性フィルム。
- [11] 請求項1～3のいずれか一項に記載の熱収縮性フィルムを含んでなる層を少なくとも1つ有する熱収縮性多層フィルム。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/018806

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ CO8L25/04, 25/10, 53/02, C08J5/18, B29C61/02, B32B27/30//
CO8L5:04, B29K25:00, B29L7/:00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ CO8L1/00-101/14

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI/L

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2001-220489 A (JSR Corp.), 14 August, 2001 (14.08.01), Full text (Family: none)	1-11
A	JP 11-172062 A (Idemitsu Petrochemical Co., Ltd.), 29 June, 1999 (29.06.99), Full text (Family: none)	1-11
A	JP 09-104795 A (Rohm and Haas Co.), 22 April, 1997 (22.04.97), Full text & EP 0755972 B1 & US 5654365 A	1-11

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
01 March, 2005 (01.03.05)

Date of mailing of the international search report
15 March, 2005 (15.03.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/018806

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 08-151492 A (Idemitsu Petrochemical Co., Ltd.), 11 June, 1996 (11.06.96), Full text & US 6005050 A	1-11
A	JP 07-0162176 A (Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.), 07 March, 1995 (07.03.95), Full text (Family: none)	1-11

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl⁷ C08L25/04、25/10、53/02 C08J5/18
 B29C 61/02、B32B27/30 //
 C08L 25:04、B29K 25:00、B29L 7:00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl⁷ C08L 1/00~101/14

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用了電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI/L

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P 2001-220489 A (ジェイエスアール株式会社) 2001.08.14, 全文 (ファミリーなし)	1-11
A	J P 11-172062 A (出光石油化学株式会社) 199 9.06.29, 全文 (ファミリーなし)	1-11
A	J P 09-104795 A (ローム アンド ハース カンパ ニー) 1997.04.22, 全文 & E P 0755972 B1 & U S 5654365 A	1-11

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

01.03.2005

国際調査報告の発送日

15.3.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

佐々木 秀次

4 J

3236

電話番号 03-3581-1101 内線 3455

C (続き). 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P 08-151492 A (出光石油化学株式会社) 199 6.06.11, 全文 & US 6005050 A	1-11
A	J P 07-0162176 A (日本合成ゴム株式会社) 199 5.03.07, 全文 (ファミリーなし)	1-11